



ЕНЕРГИЙНА ЕФЕКТИВНОСТ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНА ГОРИВНА КЛЕТКА ЗА ОКИСЛЕНИЕ НА СУЛФИДНИ ЙОНИ ОТ ЧЕРНО МОРЕ: Част I. КОНСТРУКЦИЯ НА ГОРИВНАТА КЛЕТКА

М. Мартинов, Е. Разказова –Велкова, В. Бешков
Институт по инженерна химия – БАН

ENERGY EFFICIENCY of an ELECTROCHEMICAL FUEL CELL for OXIDATION of SULFIDE IONS from DEEP BLACK SEA WATER: Part I. Design of the Fuel Cell

M. Martinov, E. Razkazova-Velkova, V. Beschkov
Institute of Chemical Engineering-Bulgarian Academy of Sciences,
1113 Sofia, Bulgaria, "Akad. G. Bonchev", str. Bl.103

Abstract

The present study is an attempt for removal of sulfides from the deep Black Sea water by oxidation to sulfites or sulfates in electrochemical way. The process is carried out in a newly designed fuel cell, and as a result energy is released which can be used. The aim of the work is to improve the energy efficiency of the fuel cell by minimizing internal losses.

The experiments were carried out with different design of the fuel cell. Different size and disposition of the oxygen and sulfide section, as well as different electrical connection between the sections were tested.

Best results were observed with fuel cell, equipped with an ion-exchange membrane that separates the sulfide section from the oxygen section.

Key words: Hydrogen sulfide, Oxidation, Fuel Cell, Energy efficiency.

Въведение

Поради затворения характер на Черноморския басейн на неговото дъно, вследствие на анаеробно разлагане на сяросъдържащи органични съединения (US Национален съвет за научни изследвания. 1979), непрекъснато се натрупва сероводород (Reddy и др. 2012). Към момента натрупаното количество се оценява на около 4,6 милиарда тона (Demirbas, 2009). Поради изключително високата токсичност на сероводорода, под определена дълбочина, морето е практически мъртво с изключение на някои бактерии с метаболитизъм на основата на сярата. Тази зона непрекъснато се покачва. По тази причина очистването на водите представлява интерес за всички страни от Черноморския басейн. Тъй като количествата на сероводород са значителни и постоянно увеличават се, ако се намери начин да се използва енергията от окисление на сероводорода като източник на електроенергия, то той би се явил неизчерпаем и възобновяем енергиен източник.

Възстановяване на екологичното равновесие в черноморските води е приоритетна задача на всички Черноморски страни. Много усилия се полагат, за да се използва сероводорода и да се разлага до безвредни продукти (Ateya и др. 2005, Demirbas 2009, Ouali и др. 2011, Reddy и др. 2012).

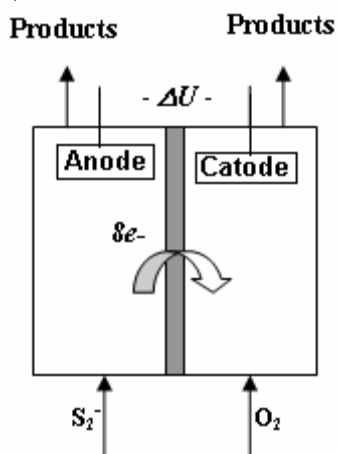
Нашата идея е да бъде създадена икономически ефективна технология, на базата на горивна клетка, която да използва окисление на сероводорода като източник на електроенергия. Проблемата със съхранението на получената електроенергията ще се реши с производството на водород чрез електролиза на водата. Предизвикателствата произлизат от ниската концентрация на сероводород (Namana и др. 2008), относително големите дълбочини, на които той се намира (Namana и др. 2008), както и редица несъвършенства на съществуващите технологии за съхранение на водород.

Цел на проекта е възстановяване на екологичното равновесие в черноморските води, при едновременно получаване на електроенергия от

един практически неизчерпаем, възстановяем енергиен източник.

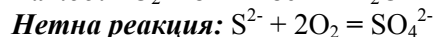
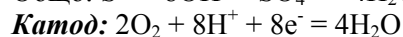
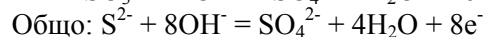
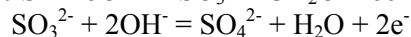
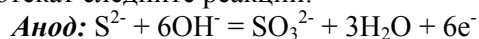
Резултати и обсъждане

Обект на изследването е възможността за използване на енергията на окисление на сулфидните аниони от морската вода в горивна клетка (фиг. 1).



Фиг 1. Идейна схема на горивната клетка

В този случай в клетката са предвидени да протекат следните реакции:



Получените сулфатни йони присъстват естествено в морската вода и могат да бъдат върнати обратно в нея, възстановявайки кръговрата на сярата.

Съдържанието на сероводород се увеличава с промяната на дълбочината на морето. В Българската Черноморска шелфова зона не се срещат големи дълбочината и концентрацията на сероводород е в границите 7-8 мг/л. Поради тези ниски концентрации предвиждаме да имаме предварително 10 до 100кратно набогатяване на разтвора с помощта на йонообменни смоли.

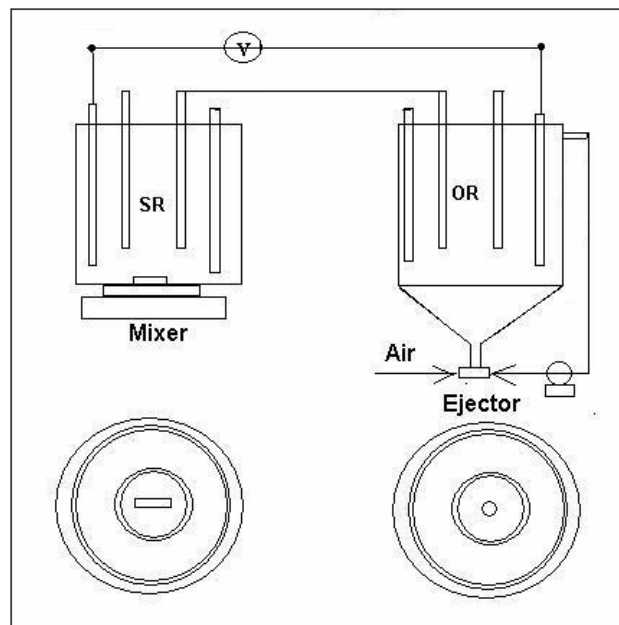
Получената електроенергия предвиждаме да използваме за електролиза на вода, получения водород да складираме под формата на металхидриди, а получения кислород да използваме директно в окислителното отделение на горивната клетка.

Конструктивно, горивната клетка е оформена като две отделни отделения, наречени условно «сулфидно» и «кислородно», в които са

монтирани анода и катода и електропроводяща връзка, осигуряваща трансфера на електрони и йони между двете отделения. Разбъркването в сулфидното отделение е осигурено с магнитна бъркалка. Аерацията на кислородното отделение е решена с ежектор, който надробява подавания въздух на много дребни въздушни мехурчета, с което осигурява по-добро разтваряне на кислорода и същевременно активно разбъркване на реактора. Експериментите се провеждат с морска вода, която е силно агресивна, което налага специални изисквания към корозионната устойчивост на използваните материали.

Конструкцията на горивната клетка претърпя няколко трансформации:

Вариант 1 бе изпълнен с кабелна електрическа връзка. Това наложи използването на два допълнителни електрода, свързани накъсо, по един във всеки реактор. За електроди се използваха различни материали като желязо, алуминий и различни въглерод-съдържащи материали. За осигуряване на максимална работна повърхност на електродите, те бяха изработени с цилиндрична форма. Схема на инсталацията е дадена на фиг 2.



Фиг.2. Конструкция на клетката – вариант 1

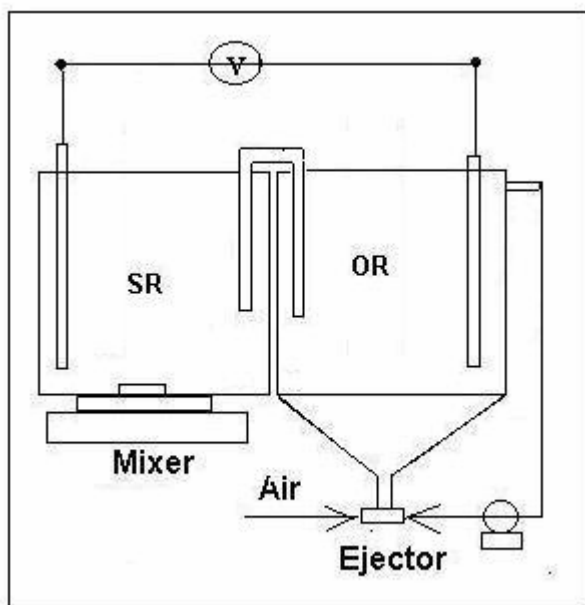
Най-добри показания даде комбинацията железен анод и алуминиев катод, но се оказаха недостатъчно корозионно устойчиви. Електродите се разтварят с получаване на съответните сулфиди и по тази причина се оказаха неподходящи от екологична гледна

точка. Част от ефективността на клетката се дължи на разтваряне на металните електроди, а не на целевата реакция.

За да се избегнат тези нежелани ефекти от наличието на метални йони в разтвора, решихме да използваме графитни електроди под формата на цилиндрични пръчки с диаметър 5 мм и дължина 200 мм. Опитвахме с различни варианти на електроди, изработени от активен въглен, но те се оказаха с недобра механичната устойчивост.

Вариант 2

Електрическата връзка позволява обмена на електрони между двете отделения, но целевата реакция изисква и обмен на йони. Затова заменихме кабелната електрическа връзка със солеви мост (фиг 3).



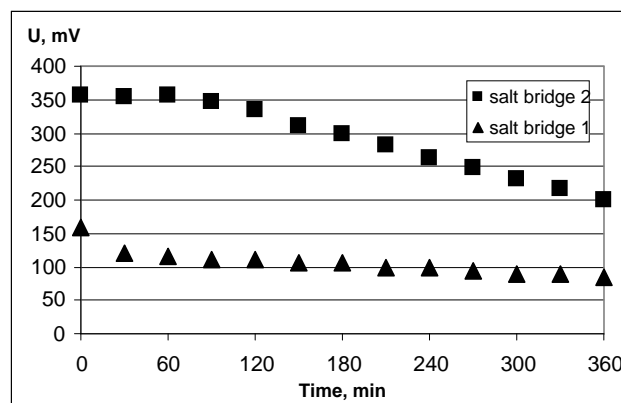
Фиг.3. Конструкция на клетката – вариант 2

Използвахме два солеви моста с различен диаметър на рамената и състав. Характеристиките на двата моста са дадени в Таблица 1.

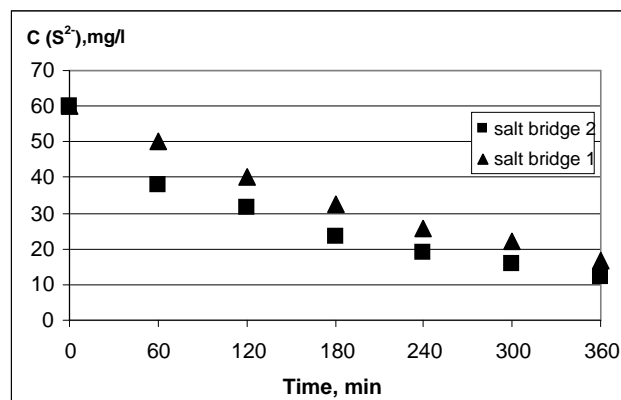
Изследвахме влиянието на двата моста върху скоростта на окисление на сулфидните йони в горивната клетка, както и полученото електродвижещо напрежение (ЕДН) на клетката. Резултатите са дадени на фиг 4. и фиг. 5. Както се вижда от фигурите, по-добри резултати и по двата показателя се получиха при Мост 2, което се обяснява с неговото по ниско електрическо съпротивление.

Таблица 1

	Диаметър на тръбата, mm	Вид на пълнежа	Електрическо съпротивление, Ω
Мост 1	5	Agar+KCl	30000
Мост 2	10	Морска вода	10000



Фиг 4. Влияние на типа на солевия мост върху получената ЕДС



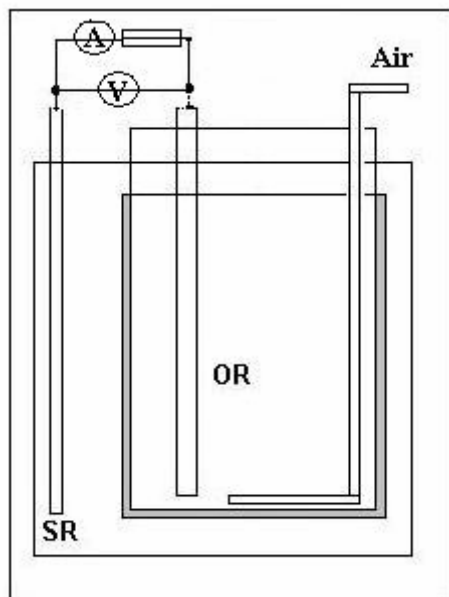
Фиг 5. Влияние на типа на солевия мост върху скоростта на окисление на сулфидните йони.

Вариант 3

Намалването на вътрешното съпротивление на клетката се очерта като пътя за подобряване на показателите на горивната клетка.

Решихме да променим изцяло конструкцията на клетката (фиг. 6). Сулфидното отделение остана без промяна, а за кислородното отделение използвахме перфориран плексигласов корпус с по малък диаметър, разположен вътре в сулфидното отделение. Върху перфорациите

залепихме йон проводима мембрана (Sel Gard 3501), осигуряваща обмена на йони и електрони между отделенията. Поради промените в конструкцията използването на ежектора за аерация на кислородното отделение отпадна като възможност. Използвахме компресор и разположен на дъното рингов газоразпределител.



Фиг.6. Конструкция на клетката – вариант 3

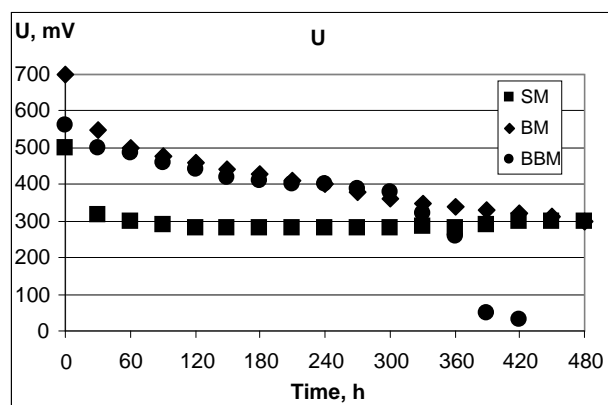
Използвахме три различни корпуса за окислително отделение, с различен диаметър на корпуса и различно количество перфорации, съответно различна площ на мембраната, между двете отделения. Характеристиките на трите различни мембрани са дадени в Таблица 2.

Изследвахме влиянието на размера на мембраната върху скоростта на окисление на сулфидните йони в горивната клетка, полученото електродвижещо напрежение (ЕДН) на клетката, както и отделената мощност за единица обем, измерена върху външно съпротивление, симулиращо електролизното отделение на инсталацията. Резултатите са дадени на фиг 7, фиг. 8 и фиг. 9. Както се вижда от фигурите по-добри резултати се получиха при Мембрана 3, което се обяснява с нейното по ниското елетрическо съпротивление.

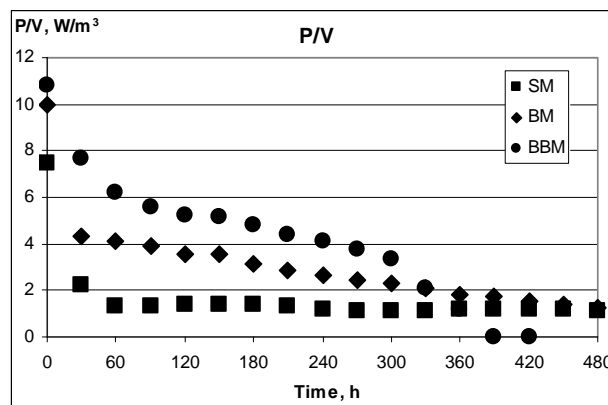
Таблица 2.

	Диаметър на корпуса, mm	Местоположение на перфорациите,	Работна повърхност на мембраната, mm ²	Електрическо съпротивление, Ω
Мембрана 1 (SM)	30	Дъно,	700	3000
Мембрана 2 (BM)	60	Дъно	2000	1000
Мембрана 3 (BBM)	60	Дъно + стени	6000	240

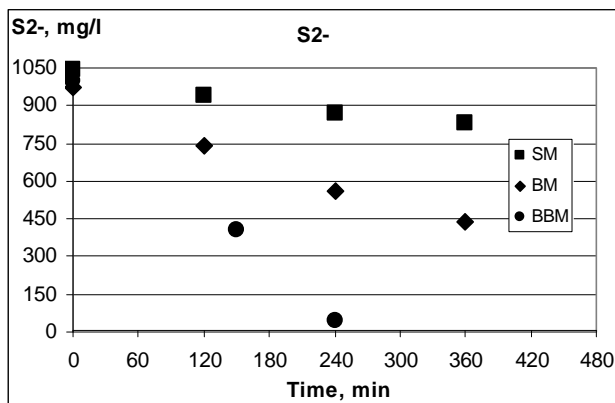
Трябва да се обърне внимание на получените много ниски стойности на ЕДС и отдадената мощност за мембрана 3 след 6-тия час. Както се вижда от фигура 9, сулфида се е изчерпил на 4 час, но вторичните процеси продължават и отдаването на енергия също продължава. Стойности на ЕДН и отдадена мощност близки до нула говорят за почти пълното превръщане на сярсодържащите йони до сулфат.



Фиг 5. Влияние на размера на мембраната върху полученото ЕДН.



Фиг 5. Влияние на размера на мембраната върху отдадената мощност за единица обем.



Фиг. 6. Влияние на мембраната върху скоростта на окисление на сулфидните йони.

Проведах се ориентировачни експерименти за необходимото за започване на електролизата електродвижещо напрежение за конкретна, изработена от нас електролизна клетка. Получената стойност (около 2.5 V) е по висока от постигнатата от нас (0.7 V). Това налага използване на батерия от горивни клетки, свързани последователно.

Предвиждаме да интензифицираме работата на горивната клетка чрез оптимизиране на размера и формата на електродите, използваните материали и инкорпориране на катализатор по повърхността на електродите.

Заклучение

Поставената цел, а именно възстановяване на екологичното равновесие в черноморските води, при едновременно получаване на електроенергия от окислението на сулфидните аниони от морската вода, които са един практически неизчерпаем възстановяем енергиен източник, е постигната чрез използването на нова конструкция горивна клетка.

Тествани са три различно конструктивно оформени варианта на горивната клетка.

Най-добри резултати са постигнати при използване на йонпроводима мембрана, разделяща сулфидното и окислителното отделение.

Предвиждаме да интензифицираме работата на горивната клетка чрез оптимизиране на размера и формата на електродите, използваните материали и инкорпориране на катализатор по повърхността на електродите.

Литература

1. Demirbas A., (2009), Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, Volume 31, Issue 20, Hydrogen Sulfide from the Black Sea for Hydrogen Production, 1866-1872
2. U.S. National Research Council. (1979). Hydrogen sulphide. Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants, Subcommittee on Hydrogen Sulphide. University Park Press, Baltimore, MD
3. Dutta Paritam K., Korneel Rabaey, Zhiguo Yuan, Jürg Keller, (2008), Spontaneous electrochemical removal of aqueous sulfide, Water Research 42, 4965 – 4975
4. B.G. Ateya, F.M. Al-Kharafi, R.M. Abdallah, A. S. Al-Azab, Electrochemical removal of hydrogen sulfide from polluted brines using porous flow through electrodes, Journal of Applied Electrochemistry (2005) 35:297–303, DOI 10.1007/s10800-004-7273-6
5. Ouali Salima, Samira Chader, Maïouf Belhame, Mebrouk Benziada, (2011), The exploitation of hydrogen sulfide for hydrogen production in geothermal areas, International Journal of Hydrogen Energy 36 4103 -4109
6. Reddy E. Linga, V.M. Biju, Ch. Subrahmanyam, (2012) Production of hydrogen from hydrogen sulfide assisted by dielectric barrier discharge, International Journal of Hydrogen Energy 37 2204-2209
7. S.A. Namana, I. Engin Tureb, T. Nejat Veziroglu, Industrial extraction pilot plant for stripping H₂S gas from Black Sea water, International Journal of Hydrogen Energy (2008), 33 6577-6585

Признателност

Тази дейност се осъществява по проекта HYSULFCELL с подкрепата на програма BS-ERA.NET (FP7 на Европейския съюз), Грант BS-ERA.NET, Пилотен проект от 2010/2011 на Министерството на образованието, младежта и науката, Република България.

This work was accomplished with the project HYSULFCELL supported by the program BS-ERA.NET (FP7 of the European Union), grant BS-ERA.NET, Pilot Joint Call 2010/2011 of the Ministry of Education, Youth and Science, Republic of Bulgaria.